

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Partial Translation of Japanese Patent Publication 40-7047
published on April 7, 1965

Title of the invention: DISPERSION POLYMERIZATION METHOD

Applicant: Imperial Chemical Industries

Application No.: Patent Application No. 36-43988

Filing Date: December 7, 1961

Priority Application: 42103/60 filed on December 7, 1960 (Great
Britain)

Claim 1

A method for manufacturing polymer dispersion,
comprising:

polymerizing a monomer dissolved in an organic liquid in
the presence of a component which is solvated by a solvent and
which can form a block or graft copolymer with the monomer,

wherein the polymerizing step comprises:

copolymerizing part of the monomer with the
solvated component using a reaction initiator, which can
initiate block or graft copolymerization, to form a fine
dispersion including a block or graft copolymer;

then destroying the reaction initiator; and

then polymerizing residue of the monomer using
another reaction initiator which does not have an tendency to
start to form a block or graft copolymer.

26 B 011
(26 A 21)
(26 B 21)

特 許 庁
特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭 40-7047
公 告 昭 40. 4. 7

(全 5 頁)

分散重合法

特 願 昭 36-43988
出 願 日 昭 36.12.7
優先権主張 1960.12.7 (イギリス国)
42108 / 60
発 明 者 デスモンド、ウィルフリッド、ジ
ジョン、オスモンド
イギリス国バッキンガムシャー、
アイバー、ヒース、ザ、パークウ
エイ 238
出 願 人 イムベリアル、ケミカル、インダ
ストリーズ、リミテッド
イギリス国ロンドン市エス、ダヴ
リユ区ミルバンク、イムベリアル、
ケミカル、ハウス
代 表 者 ジェムス、ダグラス、カモン
代 理 人 弁理士 金丸義男 外 2 名

発明の詳細な説明

本発明は有機液体中の合成重合体の分散液の製造法に関するものである。

本発明者は既に、安定剤として共重合体の一方の成分は極性合成重合体と相溶性で分散重合体粒子中に結合されておりして他方の成分は有機液体によつて溶媒和されているブロック共重合体またはグラフト共重合体を使用することによつて安定化された相対的に非極性の有機液体中の極性有機重合体の分散液を提供し得ることを知見した。かかる分散重合体粒子中へのブロックまたはグラフト共重合体安定剤の結合は、該共重合体の一次的化学結合によつて分散共重合体粒子に強固にかつ非可逆的に結合されている該安定剤の溶媒和された成分に基づくものである。このことは安定化作用をもつ溶媒和された成分が、二次的な結合方によつて単に分散粒子の表面上に吸着しているに過ぎない基を介して分散粒子に間接的に結合するようになる慣用の安定剤の使用とは著しく異なるものである。

かような分散液を製造する一方法は、得られる

重合体を分散すべき有機液体中で単量体と共重合し得る溶媒和された成分とを重合することによつて重合体およびブロックまたはグラフト共重合体をその場所に形成させつつ該重合体および共重合体を該有機液体中に共沈澱させることによるものである。混合物の重合は重合体の形成および溶媒和された成分と単量体の一部とのブロックまたはグラフト共重合体の形成を与え、その際重合体と共重合体とはそれらが形成されるにつれて共沈澱して有機液体中の安定な分散液を生成する。

ブロック共重合体またはグラフト共重合体が溶媒和された成分と単量体の一部との共重合によつてその場所に形成される場合、グラフトの形成率は沈澱しつつある重合体の形成率と著しく不均衡であつてはならない。もしグラフト反応が過剰に行われるならば有機液体中で溶媒和された成分の架橋が起り全体の連続相の濃厚化または膠化さえも惹起されるだろう。

ある目的、例えば分散液を被覆組成物に用いべき場合には、例えば平均粒径 0.5 μ で 1.0 μ より大きい粒子を含まずしかもなお高い固体含有量、例えば少なくとも 40 重量%をもつ微細粒子の分散液を製造することが望ましい。

所与の重合体については、分散液の粒子寸法は大部分重合体の分散粒子が沈澱しつつある間に存在するブロック共重合体またはグラフト共重合体の割合に左右され、ブロック共重合体またはグラフト共重合体の割合が高いほど分散液の粒子は細かい。しかしながら、すべての成分を方法の開始時に添加する方法においては、微細な粒子寸法および高い固体含有量をもつ分散液を、残りの反応中に連続相を濃厚化または膠化する危険を生ずるような高率でブロック共重合体またはグラフト共重合体の生成を継続することなしに、製造するに十分高いブロック共重合体またはグラフト共重合体の初期濃度を与えることは困難である。

本発明は、有機液体中に溶解している単量体を該単量体とともにブロック共重合体またはグラフト共重合体を形成する溶液中の溶媒和された成分の存在において重合することによつて該有機液体中の合成重合体の分散液を製造する際、単量体の

(2)

特公 昭40-7047

少割合をブロックまたはグラフト共重合用の反応開始剤を用いて溶媒和された成分と共重合させてブロックまたはグラフト共重合体を含む微細分散液を形成させ、ついで残留する反応開始剤を破壊し、そして該単量体の残部をブロックまたはグラフト共重合体の形成を開始する傾向をほとんどまたは全くもたない反応開始剤を用いて重合することとを特徴とする方法を提供するものである。

この方法によつて、本発明方法の第1工程は主として重合体を微細粒子状で沈澱せしめるようなブロック共重合体またはグラフト共重合体の濃度を生成するように導かれ、そして第2工程においてはブロックまたはグラフト共重合体をそれ以上ほとんどまたは全く形成することなしに重合体の大部分が形成されかつ沈澱されるのである。

本発明の方法によつて製造される分散重合体は単一重合体または共重合体であり得るが、本明細書を通じて重合体として表示する。

ビニル基の連鎖型重合によつて重合されるすべての単量体は本発明における使用に適する。ブタジエンのごとき2個の不飽和基を含む単量体および種々の単量体の混合物を用いることができる。本発明において単量体として適する代表的物質はスチレン、ビニル・トルエン、ジビニル・ベンゼン、ジイソプロペニル・ベンゼン、アリル・アセテート、ジアリル・アジペート、アクリロニトリル、ビニル・クロライド、ビニリデン・クロライド、ビニル・プロピオネート、ビニル・アセテート、ビニル・ステアレートおよびエチル・アルコール、オクチル・アルコール、ラウリル・アルコールおよび天然油脂アルコールのごとき脂肪族アルコールのアクリレートおよびメタクリレートを包含する。本発明の方法により被覆組成物製造用の重合体の製造に使用することに好ましい単量体はメチルー、ブチルー、またはターエトキシ・エチルメタクリレート、エチル・アクリレート、ビニル・アセテート、アクリロニトリル、メタクリル酸およびアクリル酸およびこれらの酸のアミドである。上記の単量体類の組合せを用いることができ、共単量体として用いるに適する他の代表的な物質はジメチル・イタコネート、ジエチル・マレエート、無水マレイン酸およびアリル・アルコールである。

上述の通り、相溶性の成分も重合体とともに沈澱せねばならず、好ましくはこの相溶性の成分の

重合体連鎖の長さは分散されるべき重合体連鎖の長さと同等であるべきである。溶媒和された連鎖の大きさは慣用の安定剤の連鎖の大きさから16°の分子量までの範囲にわたり得る。しかしながら約1000分子量以下の連鎖の長さにおいては比較的多割合の溶媒和された基が必要でありかつ更に分散液はむしろ粒子が粗くなる傾向さえもあるもので少なくとも1000の分子量をもつ溶媒和された基を用いることが好ましい。特に満足な分散液は1000乃至100,000の分子量、好ましくは1500乃至10,000の分子量をもつ溶媒和された基を用いることによつて得られる。

溶媒和された成分の性質は重合体を分散すべき有機液体の性質によつて決まる。分散重合体とは反対にこのブロックまたはグラフト共重合体の成分は溶媒と同じ型のもの、例えば両者が極性であるかまたは両者が非極性であるべきである。非極性から極性までにわたる適当な組合せの具体例はポリイソブレンとホワイトスピリット、ポリイソブチレンと石油系炭化水素、不飽和油溶性アルキッドとキシロール、ポリビニル・トルエンとトルエン、ポリスチレンとベンゼン、ポリメチル・アクリレートとアセトン及びポリアクリル酸とエチル・アルコールである。

二つの工程の各々においては異なる反応開始剤を用いる。ブロックまたはグラフト共重合体を形成する第1工程においては比較的高い活性をもつ反応開始剤を用いる。ブロックまたはグラフト共重合体はほとんどまたは実質的に全く形成しない第2工程においては重合は主として単量体単独の重合であり低い活性をもつ反応開始剤が使用される。

ビニル型重合に用いるに適當な広範囲の反応開始剤は業界において周知である。次の群Iと群IIとして表示した化合物は反応の二つの工程において用いるに適する反応開始剤の代表的なものである。これらの表示は十分なものではなく単なる例示であつて、他の同様の活性をもつ化合物も使用し得ることは当業者にとつて明かであらう。

群 I

ベンゾイル・パーオキシサイド
 オルトーまたはパラトリル・パーオキシサイド
 オルトーまたはパラ第3級ブチル・ベンゾイル・パーオキシサイド
 オルトーまたはパラメトキシ・ベンゾイル・パーオキシサイド

(3)

特公 昭40-7047

第8級ブチル・ハイドロパーオキシド
ジ第8級ブチル・パーオキシド
クメン・パーオキシド
ジ第8級ブチル・パーオキサレート
第8級ブチル・パーアセテート
ジメチル・チウラム・ジサルファイド

群II

ジアソジイソブチロニトリル
ジアソジエチロニトリル（および同様のジアソ
ジアルキル・ニトリル類）
オルトまたはパラニトロベンジル・パー
オキシド
ジメチル・パーオキサレート
メチル・パーアセテート

第一工程の反応開始剤は群Iから選び、第2工
程の反応開始剤は群IIから選ぶべきである。

両群の反応開始剤は単量体分子を活性化しかつ
ビニル型重合を開始するために十分に活性である
けれども、群Iのもののみが溶媒和し得る成分の
反応点を活性化しかくしてブロックまたはグラフト
共重合体を形成するために十分に活性である。
群Iからの適当な反応開始剤の選択は、明らかに
使用されるべき溶媒和された成分の性質に左右さ
れる。例えばポリビニル・トルエンのように困難
なしにはグラフトしない成分は第8級ブチル・ハ
イドロパーオキシドのような非常に活性の高い
反応開始剤を必要とする。しかし天然ゴムのように
容易にグラフトし得る物質に対しては、ベンゾ
イル・パーオキシドまたはトリル・パーオキシ
ドのような活性の低い芳香族パーオキシドで
満足である。

第1工程からの残留反応開始剤は加熱によりま
たは好ましくは反応開始剤を破壊するための促進
剤の添加によつて破壊され得る。例えばパーオキ
サイドはアミンまたはコバルト塩を用いて破壊し
得る。第1工程で反応される少割合の単量体は少
なくとも溶媒和された成分の重量と等しくすべき
である。本発明の方法においては、溶媒和された
成分は通常の回分方法におけるよりも効率よく用
いられるので、溶媒和された成分の適当な割合は
全単量体の1〜5重量%、好ましくは1.5〜2.5
重量%である。しかしながら少割合の単量体は全
単量体の25%を超えてはならず、好ましくは全
単量体の5〜15%の範囲である。単量体は二つ
の工程で添加すべきでありその場合主割合は第1

工程の終りに添加するのが好ましい。第1工程で
反応される少割合が全体単量体の5〜15%の好ま
しい範囲内である場合には単量体の残部を先ずバ
ッチを冷却することなく第2工程に添加すること
ができる。

本発明の方法は特にアクリル系重合体の分散液
の製造に応用できる。アクリル系重合体とはその
主成分がアクリル酸またはメタクリル酸またはそ
のいずれかの酸のエステル、アミドまたはニトリ
ルまたは酸とその誘導体との混合物である重合体
または共重合体を意味するものとする。適当なエ
ステルは1〜8個の炭素原子をもつアルコールの
エステルであり、特に1〜4個の炭素原子をもつ
アルコールのエステルが有用である。被覆組成物
に用いる重合体分散液の製造において使用するに
適する単量体はメチル・メタクリレート、2-エ
トキシ・エチル・メタクリレート、エチル・アク
リレート、アクリロニトリル、メタクリル酸およ
びアクリル酸およびこれらの酸のアミドである。
これらの単量体の組合せを用いることができる。
ジメチル・マレエートおよび無水マレイン酸のご
とき他の共重合し得る単量体を少割合で用いるこ
とができる。どの種の重合体は、ブロックまたは
グラフト共重合体の溶媒和された成分として天然
ゴム例えば成るべく減成したクレープまたはガッ
タ・パーチャ、液体ポリブタジエン又は主たるc
-c 鎖中に不飽和分をもちかつ有機液体によつて
溶媒和された他の合成ゴムを用いて脂肪族炭化水
素、長鎖ケトンまたはアルコールまたはそれらの
混合物のごとき非極性液体に分散するのが適当で
ある。かかる分散液は被覆組成物に用いるのに特
に適する。

次に本発明を実施例を挙げて具体的に説明する
実施例中、部はすべて重量による。

実施例 1

A 比較のための根拠として、この第1の製造例
では両工程において同一の反応開始剤を用い、そ
の結果第2工程で過剰のブロックまたはグラフト
共重合体が生成することを示す。

排気孔をもつ逆流コンデンサー、攪拌機、加熱
用ジャケット、恒温調節用装備を有する冷却用コ
イル、バッチ温度計および不活性ガス入口を備え
たガラス製反応器に

	重量部
ホワイトスピリット	100

(4)

特公 昭 40 - 7047

	重量部
メチル・メタクリレート	1.0
減成ゴム (degraded rubber)	2.6
ベンゾイル・パーオキサイド	1.0

を装入する。

この装入物を酸素を含まない窒素雰囲気下で 75°C に加熱し、恒温に制御した冷却コイルによつてそのまま 1 時間保持する。この工程の生成物は流動性、低固体含有量、微細粒子寸法、乳白色の分散液であり、その分散相は主としてブロックまたはグラフト共重合体からなる。この場合溶解された成分はホワイトスピリット中に溶解した減成ゴムであり、これがメチル・メタクリレート単量体の一部と共重合されてブロックまたはグラフト共重合体を形成するものである。

この反応を休止させるために温度を 60°C に低下させ、そして 100 部のメチル・メタクリレートと更に 1.0 部のベンゾイル・パーオキサイドを凝縮コンデンサーを経て添加する。再び温度を 75°C に上昇させると強い発熱反応が起る。反応は急に濃縮化し、約 15 分後にゲル化し、そのとき固体含有量は約 35% である。ジェリー様の連続相に分散した重合体の粒子は極めて微細な粒子寸法をもつ。

B A に記載の方法を、但し第 1 工程の終りに残存するベンゾイル・パーオキサイド開始剤を破壊するため 3 g のトリエチルアミンを添加し、第 2 工程で 0.37 g のアゾジイソブチロニトリルを 1.0 g のベンゾイル・パーオキサイドの代りに用いて反復した。このアゾジイソブチロニトリル開始剤はブロックまたはグラフト共重合体を生成するには十分に活性ではないが、追加のメチル・メタクリレート単量体を重合させて分散重合体を生成せしめるには十分な活性をもつものである。

非常に強い発熱的反応ピークが観察され、反応は 1 分間で完了する。最終製品は 5.6% の固体重合体を含有する容易に流動し得る薄いクリームであり、これは A の方法の生成物におけるほど微細な粒子ではないが微細に分散されており安定な高い固体含有率を示す。

実施例 2

実施例 1 の装置に

	重量部
石油エーテル (沸点範囲 60~80°C)	6.0

	重量部
ホワイトスピリット	3.0
キシロール	1.0
メチル・メタクリレート	1.0
メタクリル酸	0.5
減成ゴム	2.5
ベンゾイル・パーオキサイド	0.9

を装入する。

反応器内に窒素を雰囲気維持する代りに、この混合物を凝縮温度 (約 70°C) に昇温させて 1 時間反応せしめる。この場合溶解された成分は石油エーテル、ホワイト、スピリットおよびキシロールの混合物中に溶解した減成ゴムであり、これがメチル・メタクリレート単量体の一部と共重合されてブロックまたはグラフト共重合体を生成するのである。ついで反応を休止させるために温度を 60°C に下げ、次の混合物を 30 分かつて添加する。

	重量部
メチル・メタクリレート	8.0
メタクリル酸	9
アニリン	5
アゾジイソブチロニトリル	0.5

温度を再び凝縮点まで上昇させる。アニリンは残存するベンゾイル・パーオキサイド開始剤の全量を破壊するがアゾジイソブチロニトリルが追加のメチル・メタクリレート単量体とメタクリル酸単量体の重合開始剤として作用する。急激な反応が起り、凝縮冷却器の負荷を過重にしないためには若干の冷却が必要である。2 時間後、流動性の固体含量 5.2% の微細粒子分散液が得られる。

実施例 3

実施例 1 の A および B の方法をベンゾイル・パーオキサイド (すなわち A 法における同工程、B 法における第 1 工程) の代りに 0.3 g の第 3 級ブチル・ハイドロパーオキサイドを用いて反復する。本質的に同様の結果が得られる。

実施例 4

実施例 1 の装置に	重量部
固体ガッタ・パーチャ	2.5
ホワイト・スピリット	2.5
キシロール	2.5

を装入する。

これを 90°C に加熱し、ガッタ・パーチャが十分に溶解するまで攪拌し、そして 40°C に冷却する。

(5)

特公 昭40-7047

次の成分

	重量部
沸点範囲 60~80°Cの 石油エーテル	500
アクリロニトリル	50
エチル・アクリレート	26
アクリルアミド	10
ベンゾイル・パーオキサイド	10

を予め混合し、そしてガンタ・パーチヤ溶液に添加する。

次に全装入物を約70°Cで1時間加熱還流すると、その時間後微細流動性のラテックスが形成される。この場合溶媒和された成分は溶解したガンタ・パーチヤであり、これとアクリロニトリル、エチル・アクリレートおよびアクリルアミド単量体のそれぞれ一部が共重合してブロックまたはグラフト共重合体を形成するものである。5部のトリエチルアミンを添加して残存するベンゾイル・パーオキサイド開始剤を破壊しそして装入物を更に5分間還流する。次いでつぎの単量体混合物：

	重量部
アクリロニトリル	450
エチル・アクリレート	280
アクリルアミド	10
アジジソブチロニトリル	5

を還流の還付されつつある流れに2時間かかつて供給する。このバッチを更に15分間還流温度に保持し、そして不活性ガス雰囲気下に室温まで冷却する。

濾過によつて数個のピンツを除去したのちの最

終製品は流動性の42%の固体含量をもつきわめて微細な粒子寸法の完定な分散液である。

本発明の実施の態様を要約して示せば、つぎのとおりである。

- (1) 単量体に2工程に分けて添加し、ブロックまたはグラフト重合体の形成中には少割合のみを存在させるようにすること。
- (2) 少割合の単量体は溶媒和された成分に対し、少なくとも等重量であるが、ただし全単量体の25%以下であること。
- (3) 少割合の単量体とは全単量体の5~15%であること。
- (4) 溶媒和された成分は全単量体の1~2.5重量%の割合で使用すること。
- (5) 合成重合体はアクリル系重合体を使用すること。

特許請求の範囲

1 有機液体中に溶解している単量体を、該単量体とともにブロック共重合体またはグラフト共重合体を形成する溶媒中の溶媒和された成分の存在において重合することによつて、該有機液体中の合成重合体の分散液を製造する際、単量体の少割合をブロックまたはグラフト共重合用の反応開始剤を用いて溶媒和された成分と共重合させて、ブロックまたはグラフト共重合体を含む微細分散液を形成させ、ついで残留する反応開始剤を破壊しそして該単量体の残部をブロックまたはグラフト共重合体の形成を開始する傾向をほとんどまたは全くもたない反応開始剤を用いて重合することを特徴とする方法。